(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) **公開特許公報**（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平5－102116

(43)公開日　平成5年(1993)4月23日

(51)Int.Cl.⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01L 21/304	341 L	8831－4M		

審査請求　未請求　請求項の数1（全 6 頁）

(21)出願番号	特願平3－263903
(22)出願日	平成3年(1991)10月11日

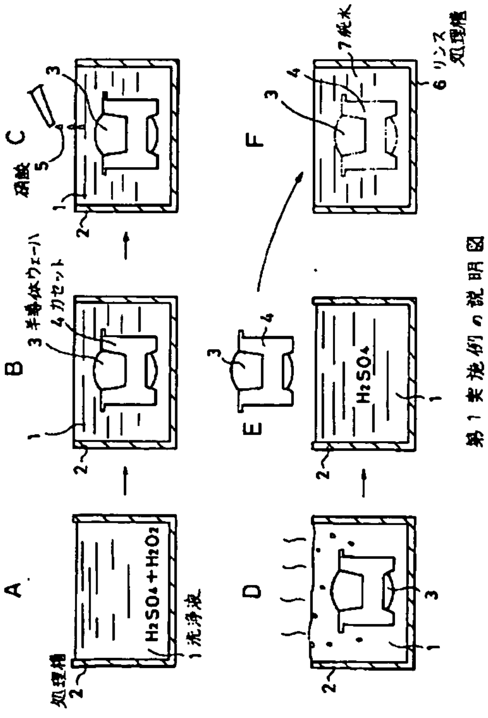
(71)出願人　000002185
ソニー株式会社
東京都品川区北品川6丁目7番35号
(72)発明者　稲垣　靖史
東京都品川区北品川6丁目7番35号　ソニー株式会社内
(74)代理人　弁理士　松隈　秀盛

(54)【発明の名称】　半導体ウエーハの洗浄方法

(57)【要約】

【目的】　硫酸と過酸化水素水の混合洗浄液を用いた半導体ウェーハの洗浄において、その洗浄効果、安全性の向上を図る。

【構成】　硫酸と過酸化水素水の混合洗浄液１に分解促進剤である硝酸５を添加して半導体ウエーハ３を洗浄処理する。



第1実施例の説明図

【特許請求の範囲】

【請求項１】　硫酸と過酸化水素水の混合洗浄液に分解促進剤を添加して半導体ウエーハを洗浄処理することを特徴とする半導体ウエーハの洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置の製造工程において、半導体ウエーハを洗浄処理するための半導体ウエーハの洗浄方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】半導体装置の製造においては、前工程や取扱い中に受けた半導体ウエーハ表面の有機および無機の汚染を除去するために半導体ウエーハを洗浄処理する工程がある。この洗浄方法として、硫酸と過酸化水素水の混合洗浄液を用いた洗浄が知られている。この混合洗浄液は、特に有機物の汚染除去に有効である。

【０００３】硫酸と過酸化水素水の混合処理液では、温度上昇や時間の経過とともに過酸化水素分が下記化１のように分解反応し消費されてゆく。この分解反応の際に酸素（O_2）が生成されるが、この酸素が活性な洗浄因子（酸化剤）として働く。

【０００４】

【化１】

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2 + 23.5\,\mathrm{Kcal}$$

【０００５】また、この分解反応は発熱反応であり、分解の発生とともに、混合洗浄液の温度は上昇する事になる。

【０００６】半導体ウエーハ洗浄の際には、上記化１の分解反応がウェーハ表面の金属や有機分の除去効果に大きな影響を与えている。即ち、半導体ウエーハを硫酸−過酸化水素水の混合洗浄液中に浸漬して洗浄する際には、上記の過酸化水素の分解反応が激しい程、その洗浄効果も向上する。ウェーハ表面のレジスト剥離処理の際には特にこの影響を受け易い。

【０００７】このため、通常の半導体ウェーハの洗浄処理では、硫酸−過酸化水素水の混合洗浄液を６０℃～１５０℃程度に加温することにより、上記の分解反応を促進させて洗浄効果を向上させている。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】しかし乍ら、従来の硫酸−過酸化水素水の混合洗浄液を用いた洗浄方法では次のような問題点があった。

【０００９】①　混合洗浄液を所定温度まで加温するのに３０分～９０分もの時間を要する。

②　混合洗浄液の加温中に洗浄有効成分の過酸化水素がかなり分解消費される。

③　過酸化水素の分解速度が遅く、例えば浸漬によるウェーハ洗浄に時間がかなりかかる。

④　混合洗浄液使用後に液中に未反応の過酸化水素が残る。従って、廃液後に反応する可能性があり、発熱、発泡の危険を防ぐため、未反応の過酸化水素分が充分無くなるまで廃液処理ができず、廃液処理に長時間を要する。

【００１０】本発明は、上述の点に鑑み、洗浄液の昇温を不要とし、短時間に効率よく洗浄でき、また廃液処理を簡単にした半導体ウエーハの洗浄方法を提供するものである。

【００１１】

【課題を解決するための手段】本発明に係る半導体ウエーハの洗浄方法は、硫酸と過酸化水素水の混合洗浄液に例えば硝酸などの分解促進剤を添加して半導体ウエーハを洗浄処理する。

【００１２】

【作用】本発明においては、硫酸と過酸化水素水の混合洗浄液に分解促進剤を添加することにより、過酸化水素の分解反応が誘発され、促進される。同時に、分解反応熱により混合洗浄液の液温が上昇し、過酸化水素の分解反応が促進される。この分解反応の誘発と、分解反応熱による液温上昇の２つの要因により、ウェーハ表面の洗浄効果が向上する。

【００１３】また、分解促進剤の添加で過酸化水素の分解速度が増し、同時に反応熱による混合洗浄液の昇温でさらに分解反応が促進されることにより、活性な洗浄因子である酸素（O_2）が短時間に高濃度で発生し、半導体ウエーハが短時間で洗浄される。

【００１４】混合洗浄液を昇温する必要がないので、昇温設備が不要となると共に、従来のような加温時での過酸化水素の分解・消費が回避される。

【００１５】さらに、過酸化水素の分解反応が短時間で完了するので、洗浄終了後の廃液処理が簡単になる。

【００１６】

【実施例】本発明の基本的な原理は、硫酸と過酸化水素水の混合洗浄液に分解促進剤を添加し、之によって過酸化水素の分解反応を誘発させこのとき発生する強酸化剤である酸素と、分解反応熱による液温上昇との２つの要因で半導体ウェーハ表面の洗浄効果を向上させるというものである。

【００１７】分解促進剤の効果が大きければ大きい程、過酸化水素の分解速度が増し、短時間で酸素の発生及び洗浄液の温度上昇が可能となるため、半導体ウエーハの洗浄時間を短縮することができる。

【００１８】この分解促進剤としては、硝酸や重金属等があるが、特に硝酸（約７０ｗｔ％以上）が好ましい。硝酸の数滴の添加により、過酸化水素の分解反応が数分

以内で完結する。

【００１９】硝酸添加による分解促進効果は、硝酸－過酸化水素水の混合洗浄液の液温には殆ど影響されない。従って、なるべく半導体ウェーハの洗浄処理を行わない期間（いわゆる待機中）には、過酸化水素の無駄な分解、消費を防ぐため、室温にて混合洗浄液を維持しておくことが望ましい。また、洗浄後の洗浄液の成分としては過酸化水素分が分解により殆ど消費されるので、硫酸分のみとなり、従って、水による希釈で廃液処理が可能となる。

【００２０】次に、図面を参照して実施例を説明する。本発明に係る半導体ウエーハの洗浄方法は、ディップ式洗浄、スピン型枚葉式洗浄、スプレー型バッチ式洗浄のいずれにも対応可能である。

【００２１】図1はディップ式洗浄に適用した例である。本例においては、硫酸と過酸化水素水の混合洗浄液１を収納した処理槽２を用意する（図１Ａ参照）。この処理槽２中に室温の状態で洗浄すべき半導体ウエーハ３を浸漬する。ここでは、複数枚の半導体ウエーハ３を収納したカセット４ごと処理槽２に浸漬する（図１Ｂ参照）。

【００２２】次に、処理槽２の混合洗浄液１中に分解促進剤としての硝酸５を添加する（図１Ｃ参照）。この硝酸５の添加により、混合洗浄液１における過酸化水素の分解反応が促進され、同時に発熱して混合洗浄液１の液温が上昇する（図１Ｄ参照）。この分解反応→発熱→分解反応促進という相乗効果で洗浄効果が上がり、半導体ウェーハ表面が洗浄される。

【００２３】洗浄後、半導体ウエーハ３をカセット４と共に処理槽２から取り出し（図１Ｅ参照）、次いで、半導体ウェーハ３を純水７が収容されたリンス処理槽６に浸漬してリンス処理する（図１Ｆ参照）。そして、洗浄処理の終了後は、過酸化水素分が完全に分解され、硫酸分のみとった洗浄液１を水で希釈して廃液処理される。

【００２４】図2はディップ式洗浄の他の例を示す。本例においては、硝酸５を収容した処理槽１１と、硫酸－過酸化水素水の混合洗浄液１を収容した処理槽２と純水７を収容したリンス処理槽６を用意する。

【００２５】そして、先ず、カセット４に収納された半導体ウエーハ３を処理槽１１の硝酸５中に浸漬し、ウェーハ洗浄面を硝酸５で濡らす。硝酸５は硫酸に比べ粘度や表面張力が小さいので、微細部分にまで容易にゆきわたり、ウェーハ表面を一様に濡らすことができる。

【００２６】次に、半導体ウェーハ３を処理槽１１より取出し、処理槽２の硫酸－過酸化水素水混合洗浄液１中に浸漬する。この際、硝酸５の付着されたウェーハ表面上で過酸化水素の分解反応が急激に生じ、ウェーハ表面の洗浄が行なわれる。洗浄後、純水のリンス処理槽６に半導体ウエーハ３を浸漬し、ウェーハ表面の薬液をリンスする。

【００２７】図2の例では、初めに半導体ウエーハ３を硝酸５中に浸漬してウェーハ表面を濡らすことにより、次の硫酸－過酸化水素水混合洗浄液１に浸漬したときに、ウェーハ表面から過酸化水素が分解反応する。之に対し、図１の硫酸－過酸化水素水混合洗浄液１に半導体ウエーハ１を浸漬したのち、硝酸５を滴下する例では、分解反応が混合洗浄液の液面から起って順次ウェーハ表面に進行する。従って、図２の実施例の方が洗浄効果が優れる。

【００２８】図3は、スピン型枚葉式洗浄に適用した場合の一例である。本例においては、ウェーハキャリア１３にセットした半導体ウェーハ３を高速回転させながら、硫酸（H_2SO_4）、過酸化水素水（H_2O_2）、硝酸（HNO_3）の各薬液をスプレーノズル１４、１５、１６からウェーハ表面に注入して洗浄を行う。

【００２９】図3では硫酸用のスプレーノズル１４、過酸化水素水用のスプレーノズル１５及び硝酸用のスプレーノズル１６を別個に配し、ウェーハ３上で硫酸と過酸化水素水を混合し、さらに、硝酸を添加している。その他、硫酸と過酸化水素水を１つのスプレーノズルからウェーハ３上に注入するようにしてもよい。

【００３０】薬液の注入順序としては、硝酸を先に注入し、その後に硫酸及び過酸化水素水を注入するか、若しくはその逆のどちらでも可能である。

【００３１】図4はスピン型枚葉式洗浄に適用した場合の他の例を示す。本例においては、硫酸、過酸化水素水、硝酸の各薬液をウェーハ面上で混合するではなく、スプレーノズルに通ずる供給ライン中で前もって混合したものをウェーハ面上に注入する。

【００３２】即ち、硫酸を収納したタンク１７、過酸化水素水を収納したタンク１８、或いは鎖線で示すように之等に代えて硫酸－過酸化水素水混合液を収納したタンク１９を設け、之等タンク１７、１８、或いは１９より供給ライン２０を通じてスプレーノズル２１に硫酸と過酸化水素水の混合液を供給し、さらにタンク２２からの硝酸を供給ライン２０を通して供給し、之等供給ライン２０で混合された硝酸－硫酸－過酸化水素水混合液を高速回転する半導体ウエーハ３の面上に注入して洗浄処理する。ここで、硝酸２２の供給ライン２０中への注入は出来るだけ散布部分（即ちノズル２１）に近い位置にするを可とする。

【００３３】図5はスプレー型バッチ式洗浄に適用した例である。洗浄室２４内に複数の半導体ウェーハ３を保持するキャリア２５が回転軸２６を中心に回転可能に配され、薬液供給部２７よりの上記各薬液をキャリア２５の中心に沿って配したスプレーノズル２８を通じて半導体ウエーハ３に注入し、洗浄を行う。その後、純水リンス処理を行う。各薬液の注入方法は上述したスピン型枚葉式洗浄の場合と同様である。

【００３４】上述の実施例によれば、硫酸－過酸化水素

水混合洗浄液に分解促進剤である例えば硝酸を添加することにより、半導体ウエーハ表面を短時間（数分以内）に洗浄することができる。

【０035】即ち、過酸化水素の分解反応が促進し、洗浄有効成分である過酸化水素分解物即ち酸素が急激に発生し、また反応熱による混合液が温度上昇し、これらの相乗効果で洗浄有効成分の酸素を短時間で高濃度で発生させることができ、洗浄効果が向上する。同時に室温で分解反応が生じると共に、分解反応での発熱で洗浄液の液温が急激に上昇するため、従来の加熱昇温時でのH_2O_2 分解、消費が回避される。

【００３６】また、混合洗浄液を加熱する必要がないので、従来のような加熱昇温期間が不要となり、昇温設備が不要となる。

【００３７】硝酸の添加により、分解反応が約２分程度で完結するため、従来３０～９０分以上必要としていたウェーハ浸漬時間を短縮することができる。H_2O_2 の分解反応は短時間で完了するので、洗浄終了後にH_2O_2 の未反応分が存在せず、従って、洗浄終了後の廃液処理が簡単に行なえる。

【００３８】

【発明の効果】本発明によれば、硫酸と過酸化水素水の混合洗浄液における分解反応が促進され、半導体ウエーハ表面を短時間で洗浄することができ、洗浄終了後の廃液処理も簡単にすることができる。また、混合洗浄液を昇温する必要がないので、加熱昇温設備を不要とすることができる。従って、半導体ウエーハの洗浄処理における洗浄効果、安全性を向上することができ、且つ設備費の低減を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明に係る洗浄方法をディップ式洗浄に適用した場合の一例の説明図である。

【図２】本発明に係る洗浄方法をディップ式洗浄に適用した場合の他例の説明図である。

【図３】本発明に係る洗浄方法をスピン型枚葉式洗浄に適用した場合の一例の説明図である。

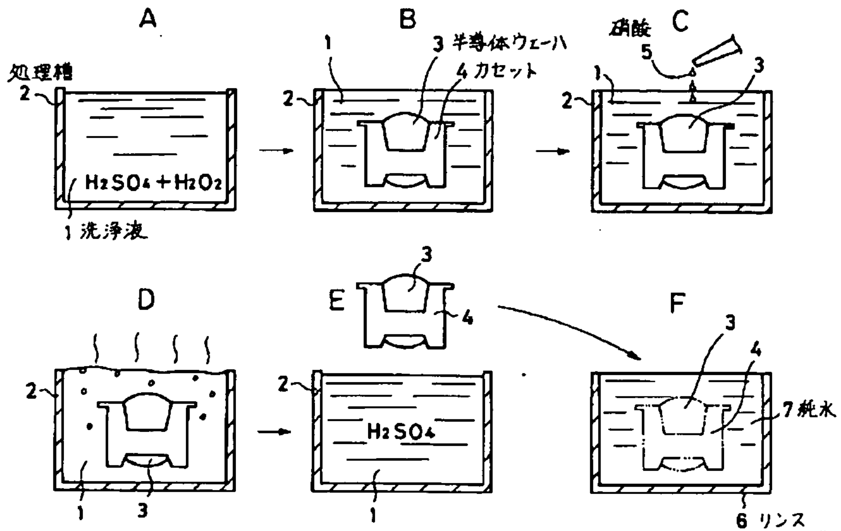
【図４】本発明に係る洗浄方法をスピン型枚葉式洗浄に適用した場合の他例の説明図である。

【図５】本発明に係る洗浄方法をスプレー型バッチ式洗浄に適用した場合の説明図である。

【符号の説明】

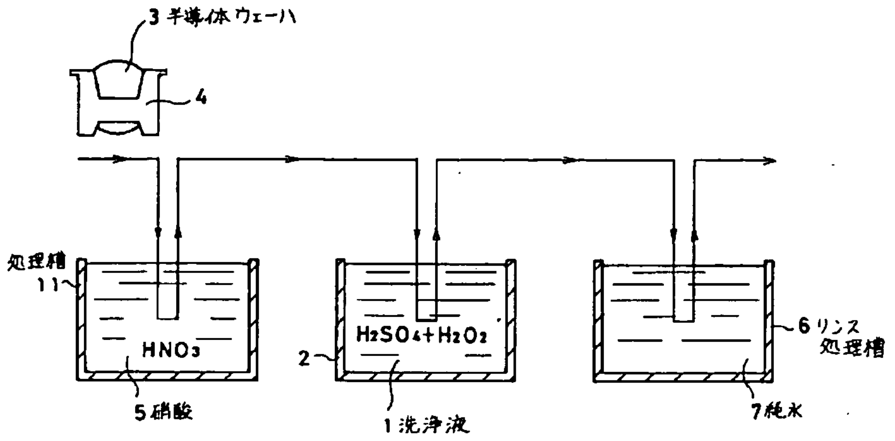
１	硫酸－過酸化水素水の混合洗浄液
２、６、１１	処理槽
３	半導体ウエーハ
４	カセット
７	純水
１４、１５、１６、２１	スプレーノズル
１７、１８、１９	タンク

【図１】



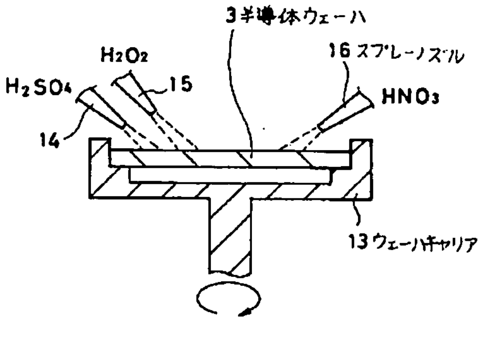
第１実施例の説明図

【図2】



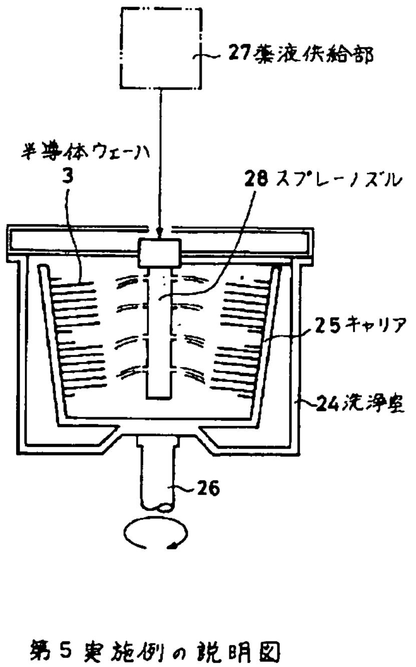
第２実施例の説明図

【図3】



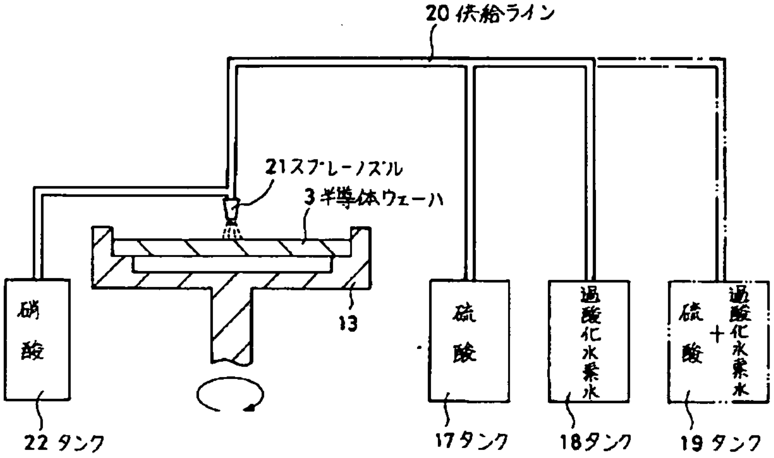
第３実施例の説明図

【図5】



第５実施例の説明図

【図4】



第4実施例の説明図

First Hit Previous Doc Next Doc Go to Doc#

☐ Generate Collection Print

L1: Entry 1 of 2 File: JPAB Apr 23, 1993

PUB-NO: JP405102116A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05102116 A
TITLE: CLEANING METHOD FOR SEMICONDUCTOR WAFER

PUBN-DATE: April 23, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
INAGAKI, YASUSHI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SONY CORP	

APPL-NO: JP03263903
APPL-DATE: October 11, 1991

US-CL-CURRENT: 134/902
INT-CL (IPC): H01L 21/304

ABSTRACT:

PURPOSE: To efficiently clean in a short time by adding a decomposing accelerator of mixture cleanser of sulfuric acid and hydrogen peroxide water.

CONSTITUTION: A processing tank 2 containing mixture cleanser 1 of sulfuric acid and hydrogen peroxide water is prepared. A semiconductor wafer 3 to be cleaned in a state of the ambient temperature is dipped in the tank 2. Here, a cassette 4 containing a plurality of the wafers 3 is entirely dipped in the tank 2. Then, nitric acid 5 is added as decomposing accelerator in the cleanser 1 of the tank 2. The decomposing reaction of hydrogen peroxide in the cleanser 1 is accelerated by the addition of the acid 5, and heat is simultaneously generated to raise the liquid temperature of the cleanser 1. Thus, a cleaning effect, safeness{in cleaning process of the wafer can be improved.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

Previous Doc Next Doc Go to Doc#

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2.**** shows the word which can not be translated.
3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]
[0001]
[Industrial Application] This invention relates to the washing approach of the semiconductor wafer for carrying out washing processing of the semiconductor wafer in the production process of a semiconductor device.
[0002]
[Description of the Prior Art] In manufacture of a semiconductor device, in order to remove the contamination organic [on the front face of a semiconductor wafer], and inorganic received during a last process or handling, there is a process which carries out washing processing of the semiconductor wafer. Washing using the mixed penetrant remover of a sulfuric acid and hydrogen peroxide solution as this washing approach is known. Especially this mixed penetrant remover is effective in the decontamination of the organic substance.
[0003] With the mixed processing liquid of a sulfuric acid and hydrogen peroxide solution, with a temperature rise and the passage of time, the amount of hydrogen peroxide carries out a decomposition reaction like the following-izing 1, and it is consumed. Although oxygen (O2) is generated in the case of this decomposition reaction, this oxygen works as an activity washing factor (oxidizer).
[0004]
[Formula 1]

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2 + 23.5\,\mathrm{Kcal}$$

[0005] Moreover, this decomposition reaction is exothermic reaction and the temperature of a mixed penetrant remover will rise with generating of decomposition.
[0006] In the case of semiconductor wafer washing, the decomposition reaction of the above-izing 1 has had big effect on the metal on the front face of a wafer, or the removal effectiveness for organic. That is, the cleaning effect also improves, so that the decomposition reaction of the above-mentioned hydrogen peroxide is intense, in case it is immersed into the mixed penetrant remover of sulfuric-acid-hydrogen peroxide solution and a semiconductor wafer is washed. Especially in the case of the resist exfoliation processing on the front face of a wafer, it is [this] easy to be influenced.
[0007] For this reason, in washing processing of the usual semiconductor wafer, by warming the mixed penetrant remover of sulfuric-acid-hydrogen peroxide solution at 60 degrees C - about 150 degrees C, the above-mentioned decomposition reaction is promoted and the cleaning effect is raised.
[0008]
[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, there were the following troubles by the washing approach using the mixed penetrant remover of ** et al. and conventional sulfuric-acid-hydrogen peroxide solution.
[0009] ** Take the time amount as long as 30 minutes - 90 minutes to warm a mixed penetrant remover to predetermined temperature.

** warming of a mixed penetrant remover -- decomposition consumption of the hydrogen peroxide of a washing active principle is carried out considerably in inside.
** The catabolic rate of a hydrogen peroxide is slow, for example, wafer washing by immersion takes time amount considerably.
** An unreacted hydrogen peroxide remains into liquid after mixed penetrant remover use. Therefore, in order to react after waste fluid and to prevent the risk of generation of heat and foaming, waste fluid processing cannot be performed until it is enough lost by the amount of unreacted hydrogen peroxide, but waste fluid processing takes long duration.
[0010] The washing approach of the semiconductor wafer which this invention made the temperature up of a penetrant remover unnecessary, and could wash it efficiently in view of the above-mentioned point in a short time, and simplified waste fluid processing is offered.
[0011]
[Means for Solving the Problem] The washing approach of the semiconductor wafer concerning this invention adds decomposition accelerators, such as a nitric acid, to the mixed penetrant remover of a sulfuric acid and hydrogen peroxide solution, and carries out washing processing of the semiconductor wafer.
[0012]
[Function] In this invention, the decomposition reaction of a hydrogen peroxide is induced and promoted by adding a decomposition accelerator to the mixed penetrant remover of a sulfuric acid and hydrogen peroxide solution. To coincidence, the solution temperature of a mixed penetrant remover rises with decomposition reaction heat, and the decomposition reaction of a hydrogen peroxide is promoted. The cleaning effect on the front face of a wafer improves according to two factors, induction of this decomposition reaction, and the solution temperature rise by decomposition reaction heat.
[0013] Moreover, when a decomposition reaction is further promoted by the increase of the catabolic rate of a hydrogen peroxide, and coincidence by the temperature up of the mixed penetrant remover by heat of reaction by addition of a decomposition accelerator, the oxygen (O2) which is an activity washing factor occurs in high concentration for a short time, and a semiconductor wafer is washed for a short time.
[0014] since it is not necessary to carry out the temperature up of the mixed penetrant remover, while a temperature up facility becomes unnecessary -- warming like before -- decomposition and consumption of the hydrogen peroxide in the time are avoided.
[0015] Furthermore, since the decomposition reaction of a hydrogen peroxide is completed for a short time, the waste fluid processing after washing termination becomes easy.
[0016]
[Example] The fundamental principle of this invention raises the cleaning effect on the front face of a semiconductor wafer by two factors of the oxygen which is the oxidant which adds a decomposition accelerator to the mixed penetrant remover of a sulfuric acid and hydrogen peroxide solution, is made to induce the decomposition reaction of a hydrogen peroxide by this, and is generated at this time, and the solution temperature rise by decomposition reaction heat.
[0017] Since generating of oxygen and the temperature rise of a penetrant remover of the catabolic rate of a hydrogen peroxide become more possible in increase and a short time as the effectiveness of a decomposition accelerator is large, the washing time amount of a semiconductor wafer can be shortened.

[0018] As this decomposition accelerator, although there are a nitric acid, heavy metal, etc., especially a nitric acid (about 70 wt(s)% more than) is desirable. By several drops of addition of a nitric acid, the decomposition reaction of a hydrogen peroxide is completed within several minutes.
[0019] The decomposition facilitatory effect by nitric-acid addition is hardly influenced by the solution temperature of the mixed penetrant remover of nitric-acid-hydrogen peroxide solution. therefore, in order to prevent useless disassembly of a hydrogen peroxide, and consumption at the period (being the so-called -- waiting) which, if possible, does not perform washing processing of a semiconductor wafer, it is desirable to maintain a mixed penetrant remover at a room temperature. Moreover, since a part for a

hydrogen peroxide is almost consumed by decomposition as a component of the penetrant remover after washing, it becomes only a part for a sulfuric acid, therefore waste fluid processing is attained by dilution by water.

[0020] Next, an example is explained with reference to a drawing. The washing approach of the semiconductor wafer concerning this invention can respond to both DIP type washing spin mold single-wafer-processing washing and spray mold batch type washing.

[0021] Drawing 1 is the example applied to DIP type washing. In this example, the processing tub 2 which contained the mixed penetrant remover 1 of a sulfuric acid and hydrogen peroxide solution is prepared (refer to drawing 1 A). The semiconductor wafer 3 which should be washed in the state of a room temperature is immersed into this processing tub 2. Here, it is immersed in the processing tub 2 the whole cassette 4 which contained the semiconductor wafer 3 of two or more sheets (refer to drawing 1 B).

[0022] Next, the nitric acid 5 as a decomposition accelerator is added in the mixed penetrant remover 1 of the processing tub 2 (refer to drawing 1 C). The decomposition reaction of the hydrogen peroxide in the mixed penetrant remover 1 is promoted by addition of this nitric acid 5, it generates heat to coincidence, and the solution temperature of the mixed penetrant remover 1 rises (refer to drawing 1 D). A decomposition reaction -> this generation of heat -> a cleaning effect goes up by the synergistic effect of decomposition reaction promotion, and a semiconductor wafer front face is washed.

[0023] A semiconductor wafer 3 is taken out from the processing tub 2 with a cassette 4 after washing (refer to drawing 1 E), subsequently, it is immersed in the rinse processing tub 6 in which pure water 7 was held, and rinse processing of the semiconductor wafer 3 is carried out (refer to drawing 1 F). And a part for a hydrogen peroxide is decomposed completely, after termination of washing processing dilutes with water the penetrant remover 1 taken by the sulfuric acid, and waste fluid processing is carried out.

[0024] Drawing 2 shows other examples of DIP type washing. In this example, the processing tub 11 which held the nitric acid 5, the processing tub 2 which held the mixed penetrant remover 1 of sulfuric-acid-hydrogen peroxide solution, and the rinse processing tub 6 which held pure water 7 are prepared.

[0025] And the semiconductor wafer 3 contained by the cassette 4 is first immersed into the nitric acid 5 of the processing tub 11, and a wafer washing side is soaked in a nitric acid 5. Since viscosity and surface tension are small compared with a sulfuric acid, it can die even into a detailed part easily, and a nitric acid 5 can be crossed to it, and can wet a wafer front face uniformly.

[0026] Next, a semiconductor wafer 3 is immersed from the processing tub 11 into the sulfuric-acid-hydrogen-peroxide-solution mixing penetrant remover 1 of drawing and the processing tub 2. Under the present circumstances, the decomposition reaction of a hydrogen peroxide arises rapidly on the wafer front face where it adhered to the nitric acid 5, and washing on the front face of a wafer is performed. A semiconductor wafer 3 is immersed in the rinse processing tub 6 of pure water after washing, and the rinse of the drug solution on the front face of a wafer is carried out.

[0027] When immersed in the following sulfuric-acid-hydrogen-peroxide-solution mixing penetrant remover 1 by immersing a semiconductor wafer 3 into a nitric acid 5 first, and soaking a wafer front face in the example of drawing 2 , a hydrogen peroxide carries out a decomposition reaction from a wafer front face. After a semiconductor wafer 1 is immersed in the sulfuric-acid-hydrogen-peroxide-solution mixing penetrant remover 1 of drawing 1 to this, in the example which trickles a nitric acid 5, a decomposition reaction occurs from the oil level of a mixed penetrant remover, and advances on a wafer front face one by one. Therefore, the direction of the example of drawing 2 is excellent in a cleaning effect.

[0028] Drawing 3 is an example at the time of applying to spin mold single-wafer-processing washing. In this example, it washes by injecting each drug solution of a sulfuric acid (H_2SO_4), hydrogen peroxide solution (H_2O_2), and a nitric acid (HNO_3) into a wafer front face from spray nozzles 14, 15, and 16, carrying out high-speed rotation of the semiconductor wafer 3 set to the wafer carrier 13.

[0029] In drawing 3 , the spray nozzle 14 for sulfuric acids, the spray nozzle 15 for hydrogen peroxide solution, and the spray nozzle 16 for nitric acids were allotted separately, hydrogen peroxide solution was mixed with the sulfuric acid on the wafer 3, and the nitric acid is added further. In addition, you

may make it pour in a sulfuric acid and hydrogen peroxide solution on a wafer 3 from one spray nozzle.
[0030] As impregnation sequence of a drug solution, a nitric acid is poured in previously, and a sulfuric acid and hydrogen peroxide solution are poured in after that, or the reverse either is possible.
[0031] Drawing 4 shows other examples at the time of applying to spin mold single-wafer-processing washing. in this example, each drug solution of a sulfuric acid, hydrogen peroxide solution, and a nitric acid is mixed on a wafer side -- coming out -- there is nothing and what was beforehand mixed in the supply line which passes to a spray nozzle is poured in on a wafer side.
[0032] Namely, the tank 17 which contained the sulfuric acid, the tank 18 which contained hydrogen peroxide solution, or the tank 19 which replaced with this etc. and contained sulfuric-acid-hydrogen-peroxide-solution mixed liquor as the chain line showed is formed. The mixed liquor of a sulfuric acid and hydrogen peroxide solution is supplied to a spray nozzle 21 through a supply line 20 from the tanks 17 and 18, such as this, or 19. Furthermore, the nitric acid from a tank 22 is supplied through a supply line 20, the nitric-acid-sulfuric-acid-hydrogen-peroxide-solution mixed liquor mixed by the supply lines 20, such as this, is poured in on the field of the semiconductor wafer 3 which carries out high-speed rotation, and washing processing is carried out. Here, impregnation into the supply line 20 of a nitric acid 22 makes **** good in the location near a spraying part (namely, nozzle 21) as much as possible.
[0033] Drawing 5 is the example applied to spray mold batch type washing. The carrier 25 which holds two or more semiconductor wafers 3 in the washing room 24 washes by pouring into a semiconductor wafer 3 through the spray nozzle 28 which was allotted pivotable centering on the revolving shaft 26, and arranged each above-mentioned drug solution from the drug solution feed zone 27 along the core of a carrier 25. Then, pure-water rinse processing is performed. The impregnation approach of each drug solution is the same as that of the case of spin mold single-wafer-processing washing mentioned above.
[0034] According to the above-mentioned example, a semiconductor wafer front face can be washed to a sulfuric-acid-hydrogen-peroxide-solution mixing penetrant remover by [which is a decomposition accelerator] adding a nitric acid, for example in a short time (less than several minutes).
[0035] That is, the decomposition reaction of a hydrogen peroxide promotes and it occurs rapidly, the hydrogen-peroxide decomposition product, i.e., the oxygen, which is a washing active principle, and the mixed liquor by heat of reaction can carry out a temperature rise, the oxygen of a washing active principle can be generated in these synergistic effects at high concentration for a short time, and a cleaning effect improves. Since the solution temperature of a penetrant remover rises rapidly by generation of heat by the decomposition reaction while a decomposition reaction arises at a room temperature in coincidence, it is H2 O2 in the time of the conventional heating temperature up. Decomposition and consumption are avoided.
[0036] Moreover, since it is not necessary to heat a mixed penetrant remover, a heating warm up period like before becomes unnecessary, and it becomes unnecessary temperature up furnishing it.
[0037] By addition of a nitric acid, since a decomposition reaction is completed in about 2 minutes, the wafer immersion time amount needed 30 to 90 minutes or more conventionally can be shortened. H2 O2 since a decomposition reaction is completed for a short time -- after washing termination -- H2 O2 unreacted -- a part -- it does not exist, therefore waste fluid processing after washing termination can be performed easily.
[0038]
[Effect of the Invention] According to this invention, the decomposition reaction in the mixed penetrant remover of a sulfuric acid and hydrogen peroxide solution can be promoted, a semiconductor wafer front face can be washed in a short time, and waste fluid processing after washing termination can also be simplified. Moreover, since it is not necessary to carry out the temperature up of the mixed penetrant remover, a heating temperature up facility can be made unnecessary. Therefore, the cleaning effect in washing processing of a semiconductor wafer and safety can be improved, and reduction of an installation cost can be aimed at.

[Translation done.]